

### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

### (43) 国際公開日 2003 年9 月25 日 (25.09.2003)

**PCT** 

### (10) 国際公開番号 WO 03/077677 A1

(51) 国際特許分類7:

A23L 1/24

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/03213

(22) 国際出願日:

2003年3月18日(18.03.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願2002-73434 2002年3月18日(18.03.2002) J

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キューピー株式会社 (Q.P.CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0002 東京都 渋谷区 渋谷 1 丁目 4 番 1 3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 英明 (KOBAYASHI,Hideaki) [JP/JP]; 〒183-0034 東京都府中市住吉町 5丁目 1 3番地の 1 キューピー株式会社研究所内 Tokyo (JP). 有泉雅弘 (ARIIZUMI,Masahiro) [JP/JP]; 〒183-0034 東京都府中市住吉町 5丁目 1 3番地の 1 キューピー株式会社研究所内 Tokyo (JP). 重松 康彦 (SHIGEMATSU,Yasuhiko) [JP/JP]; 〒183-0034 東京都府中市住吉町 5丁目 1 3番地の 1 キューピー株式会社研究所内 Tokyo (JP). 高宮高 (TAKAMIYA,Mitsuru) [JP/JP]; 〒183-0034 東京都府中市住吉町 5丁目 1 3番地の 1 キューピー株式会社研究所内 Tokyo (JP). 松田 始 (MATSUDA,Hajime) [JP/JP]; 〒183-0034 東京都府中市住吉町 5丁

目 1 3 番地の 1 キューピー株式会社研究所内 Tokyo (JP). 坂部 展久 (SAKABE,Nobuhisa) [JP/JP]; 〒 183-0034 東京都 府中市住吉町 5 丁目 1 3番地の 1 キューピー株式会社研究所内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 田治米 登 , 外(TAJIME,Noboru et al.); 〒 214-0034 神奈川県 川崎市 多摩区三田 1-2 6-2 8 ニューウェル生田ビル 2 0 1 号室 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

### 添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PACKAGED OIL-IN-WATER TYPE EMULSION FOOD AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 容器詰水中油型乳化食品およびその製造法

(57) Abstract: A packaged oil-in-water type emulsion food produced by filling an oil-in-water type emulsion food containing an edible fat, vinegar and egg yolk into an oxygen-barrier container and sealing, characterized in that the dissolved oxygen concentration immediately after the production ranges from 0.8 to 8.1% O<sub>2</sub>. The packed oil-in-water type emulsion food suffers from little deterioration in qualities due to oxidation and has a well-balanced flavor.

(57) 要約: 本発明の容器詰水中油型乳化食品は、食用油脂、食酢および卵黄を含有する水中油型乳化食品を、酸素パリア性を有する容器に充填密封したものであり、製造直後の溶存酸素濃度が0.8~8.1%O₂であることを特徴とする。この容器詰水中油型乳化食品は、保存中の酸化による品質の劣化が少なく、かつ風味のパランスに優れたものとなる。



1

#### 明細書

容器詰水中油型乳化食品およびその製造法

### 技術分野

本発明は、食用油脂、食酢および卵黄を含有するマヨネーズ、タルタルソース、ドレッシング等の水中油型乳化食品であって、特に溶存酸素濃度を調節することにより風味を改善した容器詰水中油型乳化食品に関する。

### 背景技術

各種の食品が、空気中の酸素によって酸化されることにより風味の劣化をきたすことは広く知られており、そのため、各種食品は、流通および保存の際には、一般に、酸素を透過しない金属缶やガラス瓶、酸素透過性の低い樹脂製容器に封入されており、さらに、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)やビタミンE等の酸化防止剤を含有させることが多く行われている。しかし、酸化防止剤を用いることは消費者に忌避される傾向にあり好ましくない。そこで、各種食品を製する際に、原料中の溶存酸素量を減らしたり製造中に酸素が混入しないようにする技術が存在する。例えば、特開平6-141776号公報には、実質的に酸素のない状態でコーヒーを抽出することにより、高品質のコーヒー飲料を得る技術が開示されており、また、特開平10-295341号公報には、乳性飲料・果汁飲料の溶存酸素濃度を5ppm以下に低下せしめた状態で加熱処理することにより、風味の良い製品を得る技術が開示されている。

さらに、ドレッシング等の水中油型乳化食品中の溶存酸素を除去する 技術としては、特表平11-504963号公報に、特定の酵素を用い てサラダドレッシング中の溶存酸素を除去する技術が記載されている。

しかしながら、水中油型乳化食品は、マヨネーズのように粘度が高いものが多く、また、タルタルソースのように多くの固形具材を含有するものがあるため、それらの製造工程において製品中の溶存酸素を積極的に除去することは、装置が大掛かりになるなど製造コストが大幅に上昇するので一般的には行われていない。したがって、一般に市販されている水中油型乳化食品は、その製造の際に、製品になるべく空気中の酸素が混入しないように密閉系の製造ラインで原料調合および搬送を行い、容器への充填時には容器ヘッドスペースの窒素置換を行ない、また、製品を充填密封する容器として、酸素を全く透過しないガラス瓶または酸素透過性の低減された樹脂製多層ボトル容器を採用する等の、製品への酸素の進入を防ぐ工夫がなされているに過ぎない。

そのため、一般に市販されている水中油型乳化食品については、製造直後の溶存酸素濃度は、10~15%O2程度と比較的高くなっているのが現状である。

そこで、本発明者らは、より高品質の水中油型乳化食品を開発すべく、容器詰水中油型乳化食品の製造工程において、原料および製品中の溶存酸素を積極的に除去する研究を行った。当初、本発明者らは、水中油型乳化食品中の溶存酸素を完全に除去すれば、食用油脂および各種香味成分の酸化を防止でき、極めて風味に優れた容器詰水中油型乳化食品を製造することができるものと予測したが、研究の結果、意外にも、水中油型乳化食品中の溶存酸素を除去し過ぎると、水中油型乳化食品の風味に悪影響が出ることがわかった。すなわち、水中油型乳化食品中の溶存酸素を過度に除去すると、食酢のツンとした刺激臭が強く感じられるようになり、食用油脂と食酢と卵黄の味のなじみが悪くなって風味のバランスが崩れてしまうのである。

すなわち、本発明は、容器詰水中油型乳化食品中の溶存酸素量を低減し、最適濃度に調整することにより、保存中に水中油型乳化食品が過度に酸化することを防ぎ、品質の劣化がなく、かつ風味のバランスに優れた容器詰水中油型乳化食品を提供することを目的とする。

### 発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、食用油脂、食酢および卵黄を含有する水中油型乳化食品を容器詰めするに際し、水中油型乳化食品中の溶存酸素量をある一定の濃度範囲まで減じることにより、保存中の酸化による劣化が少なく、かつ風味のバランスのとれた水中油型乳化食品を得ることができることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

(1)食用油脂、食酢および卵黄を含有する水中油型乳化食品であって、酸素バリア性を有する容器に充填密封され、製造直後の溶存酸素濃度が 0.8~8.1% O₂であることを特徴とする容器詰水中油型乳化食品を提供し、特に、製造後 10日間 20℃の暗所で保存した際の溶存酸素濃度が 0.5~6.2% O₂である態様を提供する。

また、本発明は、

(2)食用油脂、食酢および卵黄を含有する水中油型乳化食品が容器に充填された容器詰水中油型乳化食品を製するに際し、水中油型乳化食品 又はその原料の脱酸素処理により水中油型乳化食品中の溶存酸素濃度を 0.8~8.1%O2に調整し、酸素バリア性を有する容器に充填密封 することを特徴とする容器詰水中油型乳化食品の製造法を提供するもの である。

尚、上記(1)の発明において、製造直後とは、製造当日又はその翌日をいう。(1)の容器詰水中油型乳化食品の製造後の溶存酸素濃度は、

保存温度、容器の酸素バリア性の程度、保存日数等によって異なるが、概ね、製造後10日間20℃の暗所で保存すれば、溶存酸素濃度が0.5~6.2%〇。に低下したものとなる。

ここで、水中油型乳化食品中の溶存酸素濃度について、製造後10日 経過したものの方が製造直後のものに比べて低いのは、水中油型乳化食 品中の食用油脂等が経時的に酸化して溶存酸素を消費するからである。

本発明の容器詰水中油型乳化食品を製造後20℃の暗所で保存し続けると、約3ヵ月後には溶存酸素がほとんど検出されなくなる。しかし、この溶存酸素の消費による僅かな酸化によっては、本発明に係る容器詰水中油型乳化食品の風味が劣化することはない。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本発明において特に限定しない場合には、「%」は「質量%」を 意味する。

本発明において水中油型乳化食品とは、水相原料と油相原料とが水中油型に乳化されてなる乳化物、すなわち、水相中に油滴が分散された状態にある乳化物であり、具体的には、マヨネーズ、タルタルソース、乳化状ドレッシング等が挙げられる。この際水相原料と油相原料との配合割合は、前者10~90%に対して後者90~10%程度でよいが、通常は前者20~70%に対して後者80~30%が一般的である。

また、本発明における水中油型乳化食品は、食用油脂、食酢および卵黄を含有するものであるが、ここで食用油脂とは、水中油型乳化食品の原料として一般に使用可能な油脂であれば特に限定されることなく、例えば、菜種油、コーン油、綿実油、サフラワー油、オリーブ油、紅花油、大豆油、米油、パーム油等の植物性油脂、魚油等の動物性油脂、並びに

MCT (中鎖脂肪酸トリグリセリド)、ジグリセリド等の化学的ないし 酵素的処理を施して得られる油脂等を使用することができる。

また、食酢としては、水中油型乳化食品の原料として一般に使用可能な食酢であれば特に限定されることなく、例えば、米酢等の穀物酢、果実酢等の使用が可能である。

さらに、卵黄としては、卵を割卵して得られた全卵液から工業的に卵白を分離除去した生卵黄、または生卵黄をそのままあるいは砂糖や塩を添加して凍結した凍結卵黄、生卵黄を乾燥処理した乾燥卵黄の他、酵素処理、脱コレステロール処理あるいは脱糖処理等を施した加工卵黄等を用いることができる。また、卵黄そのものではないが、全卵液または全卵粉等の卵黄を含有する各種卵原料を用いることも可能である。

本発明において、酸素バリア性を有する容器とは、酸素を全く透過しないガラス瓶や金属缶等のみならず、温度30℃、容器外部の相対湿度80%及び容器内部の相対湿度100%の条件下における容器壁面全体の酸素透過度の平均値(以下「平均酸素透過度」という。)が、50cc/m²·day·atm 以下の樹脂製容器等も含むものである。すなわち、本発明の容器詰水中油型乳化食品は、平均酸素透過度が50cc/m²·day·atm 以下の容器壁を透過して進入して来る程度の少量の酸素では、品質上の影響を受け難いからである。

但し、本発明の容器詰水中油型乳化食品を、賞味期間が3ヵ月を超えるような長期保存可能品とするには、平均酸素透過度が30cc/m²·day·atm以下の容器を使用することが好ましく、特に20cc/m²·day·atm以下の樹脂製容器、または酸素を全く透過しないガラス瓶や金属缶等を採用することがより好ましい。

ここで、平均酸素透過度の測定は、次の①~⑤の手順により行うことができる。

- ① 測定対象の容器に少量の清水を注入し、窒素を充填密封する。この 場合に、容器内部の相対湿度は100%になる。
- ② 注射器を用いて、①の充填密封した容器から気体を少量採取し、当該気体の酸素濃度 C。を酸素計(例えば、飯島電子工業株式会社製 微量酸素分圧計 RO-102-SP)により測定する。
- ③ ①の充填密封した容器を、温度30℃、相対湿度80%に調整した 恒温恒湿度器に入れ、20日間保存する。この際、恒温恒湿度器の中は、 通常の大気圧とし、通常の空気で満たす。
- ④ 注射器を用いて、③の20日間保存後の容器から気体を少量採取し、 当該気体の酸素濃度 C<sub>1</sub> を②と同様に測定する。
- ⑤ ②で得られた初期酸素濃度 C<sub>0</sub>(% O<sub>2</sub> )測定値と④で得られた保存後の酸素濃度 C<sub>1</sub> (% O<sub>2</sub> )、容器の容積 V (cc)、容器内面の表面積 A (m<sup>2</sup> )、保存期間 T (day) (20日間)及び大気圧下における酸素分圧 P (0.209atm)から次式により平均酸素透過度 Q (cc/m<sup>2</sup>·day·atm)を算出する。

$$Q = \frac{(C_1 - C_0) / 100 \times V}{A \times T \times P}$$

平均酸素透過度が50cc/m²·day·atm以下の樹脂製容器の例としては、PET製プロー成形容器、エチレンビニルアルコール樹脂をポリエチレン又はポリプロピレン等に積層したプロー成形容器、ナイロンまたはアルミ薄膜をポリエチレン等に積層したシートからなる袋状容器(パウチ)、または、シリカ、酸化アルミ等の蒸着層を有する積層シートからなる袋状容器等がある。

本発明においては、水中油型乳化食品の溶存酸素濃度を示す単位とし

て、物質中の酸素分圧を指標として溶存酸素濃度を示す「 $\%O_2$ 」を用いる。この「 $\%O_2$ 」単位においては、1 気圧の大気中で液体に酸素が飽和状態まで溶けている状態では、液体の種類にかかわらず、大気中の酸素分圧と同じ $20.9\%O_2$ であり、例えば、1 気圧の大気中における25%の純水および40%の食用油の溶存酸素の飽和濃度を、質量百万分率で表わせば、夫々約8.1 ppm、約37.9 ppmであるが、「 $\%O_2$ 」単位では、純水および食用油共に $20.9\%O_2$ である。

本発明において「%O2」単位を用いた理由は、水中油型乳化食品の溶存酸素濃度を表わすには、「%O2」単位による表示が正確であり、かつ汎用的だからである。

すなわち、液体中の溶存酸素濃度は、一般に酸素計を用いて測定するが、酸素計の検知部(センサー)は酸素分圧に応じて測定信号を発生する構造になっており、この測定信号と「%O2」単位による溶存酸素濃度は比例関係にあることから、直接的に「%O2」単位の測定結果が得られるのである。そのため、溶存酸素濃度を質量百万分率(ppm)単位等で表わそうとすると、酸素計による測定結果から得られた「%O2」単位のデータを、個別の試料液、測定温度に応じた換算表を用いて質量百万分率(ppm)単位等に換算する必要があるが、そもそも、水中油型乳化食品のような多くの種類の原料を含有する混合物については、公式あるいは汎用的な換算表が存在しないため、換算を必要とする質量百万分率単位等では、却って正確な測定結果を表示し難いのである。

次に、水中油型乳化食品の溶存酸素濃度の測定方法として、2つの方 法を説明する。

### [測定方法1]

溶存酸素濃度の測定は、ポーラログラフ式酸素計(東亜ディーケーケー株式会社製 DOL-40)を用い、次の①~④の手順により行う。

WO 03/077677

- ① 窒素を通気させる窒素置換(窒素バブリング法)により脱酸素処理 した脱酸素水(溶存酸素濃度 b)を用い、測定の対象である水中油型乳 化食品を 3 倍に希釈し、試料を調製する。
- ② 上部が開口したガラス瓶(100ml容フラン瓶)に、予め攪拌子 (スターラー)を入れ、①の試料を瓶の開口部まで目一杯に満たし、酸 素計の検知部を取り付けた蓋体で、ガラス瓶内にヘッドスペースが残ら ないように密封する。
- ③ 瓶内底部で攪拌子を回転させて試料を攪拌しながら溶存酸素濃度 a を測定する。
- ④ 試料の溶存酸素濃度 a および脱酸素水の溶存酸素濃度 b の値を次式に当て嵌め、水中油型乳化食品の溶存酸素濃度 D O (%O<sub>2</sub>)を次式により算出する。

$$DO = \{a - (2b/3)\} \times 3$$

尚、上記測定方法において、水中油型乳化食品を脱酸素水で3倍に希釈する理由は、マヨネーズ等の水中油型乳化食品は粘度が高いため、そのまま試料として用いたのでは、酸素計の検知部が正確に作動し難いからである。また、脱酸素水による希釈の程度は3倍に限られず、2~5倍とすることが好ましい。

### [測定方法2]

蛍光式酸素計(米国OxySense社製、OxySense 101 )を用い、次の① ~③の手順により溶存酸素濃度を測定する。

- ① ガラス製又は樹脂製の透明又は半透明の容器の内壁面に、酸素検知 蛍光染料フィルム (OxyDot:米国OxySense社製 OxySense 101専用の検 知フィルム)を専用シリコーン系接着剤を用いて貼着する。
- ② 酸素検知蛍光染料フィルムを貼着した容器に試料を充填し、ヘッドスペースを窒素で置換した後、密封する。

③ 容器外部から容器壁を通して容器内の酸素検知蛍光染料フィルムに光を照射し、そのフィルムから発せられる蛍光を、容器壁を通して容器外部のセンサーで検知することにより、試料の溶存酸素濃度を測定する

この測定方法2によれば、水中油型乳化食品を容器に充填した状態のままで溶存酸素濃度を簡便に測定できる。

また、測定方法1と測定方法2は近似した測定値を示す。

本発明の容器詰水中油型乳化食品は、食用油脂、食酢および卵黄を含有し、酸素バリア性を有する容器に充填密封され、製造直後の溶存酸素 濃度が 0.8~8.1% O₂ としてあるため、バランスのとれた優れた 風味を有し、また、保存中に水中油型乳化食品が過度に酸化すること防ぐことができるため、長期間にわたって良好な風味を保持し得るものである。

ここで、溶存酸素濃度を 0.8~8.1% O2 としているのは、 0.8% O2 未満であると、食酢のツンとした刺激臭が強く感じられ、 食用油脂と食酢と卵黄の味のなじみが悪くなるため、水中油型乳化食品 全体の風味のバランスが崩れてしまうからであり、一方、8.1% O2 を超えるものは、従来の脱酸素処理を行っていない水中油型乳化食品に対して製造直後の風味は有意差が少ないが、長期間保存した場合に、食用油脂の過度の酸化による酸化臭が発生したり、各種香味成分の酸化分解等による風味の劣化が認められるからである。

尚、水中油型乳化食品の溶存酸素濃度を 0 . 8 % O 2 未満に低減することにより、食酢のツンとした刺激臭が強く感じられるようになる等、風味のバランスが崩れてしまう理由は定かでないが、溶存酸素濃度が過度に低いと、原料の食酢中に存在する酢酸分子が水中油型食品中で均一に分散せず、多数集まって集合体を形成するからではないかと推察され

る。

すなわち、食酢の中で酢酸分子が水分子と混ざらず集合したままであると、ツンとした刺激臭がより強く発現することが知られているが、酸素分子は、酢酸分子と水分子のクラスター形成を促進して、酢酸分子の集合体の生成を阻害するのではないかと考えられる。したがって、本発明においては、水中油型乳化食品中に酸素を0.8%O2以上残すことにより、食酢由来のツンとした刺激臭を効果的に抑制することができるものと思われる。

また、本発明の容器詰水中油型乳化食品は、製造後10日間20℃の暗所で保存することにより、概ね、溶存酸素濃度が0.5~6.2% 〇2に低下したものとなるが、このような保存状態を維持することにより、バランスのよい良好な風味を3カ月以上の長期間にわたって保持することが可能となる。

次に、本発明の容器詰水中油型乳化食品の製造法について説明する。 本発明の容器詰水中油型乳化食品の製造に際しては、製造工程中で脱酸素処理を行う以外は、一般の水中油型乳化食品の製法と変るところがなく、食酢、卵黄、清水および各種調味料等からなる水相原料を混合し、これに油相原料を加え攪拌して乳化させることにより製造することができる。

ここで脱酸素処理の方法としては、製品中の溶存酸素量を低減し、0.8~8.1%O2に濃度調整できるものであれば特に限定されることなく、あらゆる既知の脱酸素処理法を採用することができる。例えば、原料の食用油脂、食酢、卵黄または清水等を保存するタンクの中、あるいは配管の中において、窒素、アルゴン等の不活性ガスを原料中に吹込み、溶存酸素を不活性ガスに置換するバブリング法、同様に容器詰め前の水中油型乳化食品中に不活性ガスを吹込むバブリング法、各種原

料をミキサーで混合する際に減圧して溶存酸素を除去する減圧脱気法、 さらに、前記特表平11-504963号公報に開示されているような 酵素を用いる方法等を適宜採用すればよい。

尚、不活性ガスのうち窒素は、空気中に大量に存在し、比較的コストが低く、また水中油型乳化食品の風味および品質に影響を与えることがないため、不活性ガスとして特に好適である。

さらに、製造中の水中油型乳化食品に空気中の酸素が混入しないよう に、密閉系の製造ラインを採用することが望ましい。

本発明の水中油型乳化食品の原料には、上記の食酢、卵黄、食用油脂等の他、製する食品の種類に応じて様々な原料を用いることができる。例えば、マヨネーズまたはドレッシングであれば、食塩、砂糖等の調味料、柑橘類の果汁、クエン酸、酒石酸、乳酸等の酸味料、グルタミン酸ソーダ等の呈味料、辛子粉、オイルマスタード、コショウ等の香辛料等が挙げられ、タルタルソースであれば、細断したピクルス、オニオン等の具材を加えればよい。また、食用油の使用量を減らした低カロリータイプの食品であれば、卵白、大豆蛋白質、澱粉、デキストリン、セルロース、その他増粘多糖類等を配合すればよい。

次いで、上記製法により得られた、溶存酸素濃度を 0.8~8. 1% O<sub>2</sub> に低減した水中油型乳化食品を、酸素バリア性を有する容器に 充填密封する際には、容器内に酸素を含んだ空気が極力残存しないよう に行うことが必要である。すなわち、袋状容器においてはヘッドスペー スが残存しないように充填し、成形容器のように容器口部にヘッドスペー ースが残るものについては、そのヘッドスペース中の空気を不活性ガス で置換することが望ましい。

以上の本発明の容器詰水中油型乳化食品の製造法によれば、食用油脂、 食酢および卵黄を含有し、製造直後の溶存酸素濃度が 0.8~8.1% O2に調整されており、例えば、製造後10日間20℃の暗所で保存した際の溶存酸素濃度が0.5~6.2%O2となる、風味および品質の優れた容器詰水中油型乳化食品を製造することができる。

### 実施例

実施例1:瓶詰乳化状ドレッシング

下記の表1の配合原料を用い、溶存酸素濃度を低減した瓶詰の乳化状ドレッシングを次のように製造した。

まず、窒素バブリング法により原料の植物油および清水の脱酸素処理を行ない、植物油および清水の溶存酸素濃度を共に約2.0%〇₂まで低減した。次に、脱酸素処理済みの清水、その他の水性原料および具材を、密閉型ミキサー(特殊機化工業(株)製 商品名:TKアジホモミクサー)に投入し、密閉した後脱気してミキサー内圧を20kPaまで減じて攪拌した。約2分間攪拌した後、20kPaの減圧状態を維持したまま脱酸素処理済みの植物油を少しずつ注入しながら約8分間攪拌し、水相原料と植物油を乳化させてドレッシングとした。次に、ミキサー内に窒素を導入して常圧に戻した後、ミキサーの外部ジャケットに熱湯を通し、ミキサー内部のドレッシングを攪拌しながら65℃に昇温するまで約30分間加熱殺菌した。その後、なるべく外気を巻き込まないように、ミキサー内のドレッシングを手早く細口のガラス瓶に200m1づつ充填し、瓶のヘッドスペースを窒素置換した後ポリエチレン製の蓋で密封した。この際、ヘッドスペースは約7m1であった。

表 1

乳化状ドレッシング配合原料	配合割合(%)
油相原料	
植物油	38.0
水相原料	
清水	28.0
食酢 (酸度 4 . 5 %)	6.0
砂糖	5.0
ケチャップ	4.4
食塩	1.6
生卵黄	1.2
レモン果汁	1.0
グルタミン酸ソーダ	0.4
ウスターソース	0.3
辛子粉	0.1
具材	
ピクルス (細片)	14.0
合計	100.0

得られた瓶詰乳化状ドレッシングの製造直後の溶存酸素濃度を前記測定方法1により測定したところ、3.2%O2であり、試食すると、食酢のツンとした刺激臭は感じられず、まろやかでコク味がある風味のバランスの優れたものであった。

また、得られた瓶詰乳化状ドレッシングを、製造後10日間20℃の暗所で保存した後の溶存酸素濃度を測定したところ、2.9%〇2 あり、試食すると、製造直後のものと同様に風味のバランスの優れたものであった。

さらに、得られた瓶詰乳化状ドレッシングを、製造後3ヵ月間20℃の暗所で保存したところ、溶存酸素濃度は0.1%O2まで低下していたが、試食すると、植物油の酸化による酸化臭は感じられず、上記の製造直後および10日間保存後のものと同様に風味のバランスの優れたものであった。

実施例2:瓶詰マヨネーズ

下記の表 2 の配合原料を用い、溶存酸素濃度を低減した瓶詰マヨネーズを次のように製造した。

まず、窒素バブリング法により原料の植物油および清水の脱酸素処理を行ない、植物油および清水の溶存酸素濃度を共に約2.0%O2まで低減した。次に、脱酸素処理済みの清水およびその他の水性原料を、密閉型ミキサー(特殊機化工業(株)製 商品名:TKアジホモミクサー)に投入し、密閉した後脱気してミキサー内圧を20kPaまで減じて攪拌した。約2分間攪拌した後、20kPaの減圧状態を維持したまま脱酸素処理済みの植物油を少しずつ注入しながら約8分間攪拌し、水相原料と植物油を乳化させてマヨネーズとした。次に、ミキサー内に窒素を導入して常圧に戻した後、なるべく外気を巻き込まないように、ミキサー内のマヨネーズを広口のガラス瓶に300gづつ充填し、瓶のヘッドスペースを窒素置換した後、金属製の蓋で密封した。この際、ヘッドスペースは約25mlであった。

表 2

マヨネーズ配合原料	配合割合(%)
油相原料	
植物油	72.5
水相原料	
食酢 (酸度4.5%)	10.0
生卵黄	7. 2
清水	4.0
生卵白	4.0
食塩	1.7
グルタミン酸ソーダ	0.4
辛子粉	0.2
合計	100.0

得られた瓶詰マヨネーズの製造直後の溶存酸素濃度を前記測定方法1により測定したところ、3.6%O2であり、試食すると、食酢のツンとした刺激臭は感じられず、まろやかでコク味がある風味のバランスの優れたものであった。

また、得られた瓶詰マヨネーズを、製造後10日間20℃の暗所で保存した後の溶存酸素濃度を測定したところ、3.0%O₂であり、試食すると、製造直後のものと同様に風味のバランスの優れたものであった。

さらに、得られた瓶詰マヨネーズを、製造後3ヵ月間20℃の暗所で保存したところ、溶存酸素濃度は0.5%O2まで低下していたが、試食すると、植物油の酸化による酸化臭は感じられず、上記の製造直後および10日間保存後のものと同様に風味のバランスの優れたものであった。

#### 実施例3:樹脂製ボトル容器詰マヨネーズ

実施例2と同一配合及び同一工程により製造したマヨネーズを、なるべく外気を巻き込まないように、樹脂製ボトル容器に500gずつ充填し、容器のヘッドスペースを窒素置換した後、アルミ層を有する積層樹脂フィルムを口部に溶着して密封した。この際、ヘッドスペースは約22m1であった。

この容器は、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール共重合体樹脂を5層に積層してプロー成形法により製造した、高さ20cmで上端が開口したボトル形状の容器であり、平均酸素透過度は30cc/m²·day·atmである。

また、この容器の内壁面には、マヨネーズの溶存酸素濃度を前記測定 方法2によって測定できるように、マヨネーズの充填前に、酸素検知蛍 光染料フィルム (OxyDot:米国OxySense社製 OxySense 101専用の検知 フィルム)を専用シリコーン系接着剤により3箇所(容器上端から下方に約5cmの位置の内壁面に1箇所、同じく約14cmの位置の内壁面に2箇所)貼着しておいた。

こうして得られた樹脂製ボトル容器詰マヨネーズの製造直後の溶存酸素濃度を求めるため、前記測定方法2によって、3箇所の酸素検知蛍光染料フィルムの蛍光を測定し、それを平均したところ、5.3%O2であった。

このマヨネーズを製造直後に試食したところ、食酢のツンとした刺激 臭は感じられず、まろやかでコクのある、風味バランスの優れたもので あった。

また、得られた詰マヨネーズを、製造後10日間20℃の暗所で保存 した後、溶存酸素濃度を測定したところ、3.9%O2であり、試食す ると、製造直後のものと同様に風味のバランスの優れたものであった。

さらに、得られた樹脂製ボトル容器詰マヨネーズを製造後3カ月間約20℃の暗所で保存したところ、溶存酸素濃度は0.6%O₂まで低下していたが、試食すると、植物油の酸化臭は感じられず、製造直後及び10日間保存後のものと同様に風味のバランスの優れたものであった。

#### 試験例1

容器詰水中油型乳化食品中の溶存酸素濃度の変更が水中油型乳化食品の風味に与える影響について次のように試験した。

実施例1で得られた瓶詰乳化状ドレッシングをサンプル c とした。また、実施例1で示した製造工程において、瓶詰乳化状ドレッシングの製造直後の溶存酸素濃度(DO)を表3に示したように順次変更し、その他は実施例1に準じて、4種類の瓶詰乳化状ドレッシングのサンプル a、b、d、eを製造した。尚、瓶詰乳化状ドレッシング中の溶存酸素濃度

の変更は、原料の植物油および清水に対する窒素バブリング時間を適宜 調整することにより、また、原料の攪拌および乳化の際のミキサー内圧 を適宜調整することにより行った。

各サンプルについての溶存酸素濃度の前記測定方法1による測定および風味の評価を、製造直後、製造後10日間20℃の暗所で保存した後、および製造後3ヵ月間20℃の暗所で保存した後の3回行った。

試験結果は表3に示すとおりである。

表 3

WO 03/077677

サンプル		a	b	С	d	е
製造直後	のDO(%O <sub>2</sub> )	0.4	0.8	3. 2	8. 1	8.8
風味の	バランス	不良×	良好〇	良好〇	良好〇	良好〇
評価	酸化臭	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇
10日後の	DO(% O <sub>2</sub> )	0.2	0.5	2.9	6.2	6.6
風味の	バランス	不良×	良好〇	良好〇	良好〇	良好〇
評価	酸化臭	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇
3ヶ月後の	DDO(% O <sub>2</sub> )	0.0	0.1	0.1	0.2	0.4
風味の	バランス	普通△	良好〇	良好〇	良好〇	普通△
評価	酸化臭	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇	有り×

表1より、製造直後の溶存酸素濃度が $0.8\sim8.1\%O_2$ であり、あるいは、製造後10日間20℃の暗所で保存した際の溶存酸素濃度が $0.5\sim6.2\%O_2$ であるサンプル b、c、dが、製造直後から風味のバランスが良好で、3カ月保存後にも酸化臭が生ずることなく、品質が優れたものであることがわかる。

#### 試験例2

実施例3で得られた樹脂製ボトル容器詰マヨネーズをサンプルCとした。また、実施例3で示した製造工程において、樹脂製ボトル容器詰マヨネーズの製造直後の溶存酸素濃度(DO)を表4に示したように順次

変更し、その他は実施例3に準じて、4種類の樹脂製ボトル容器詰マョネーズのサンプルA、B、D、Eを製造した。尚、樹脂製ボトル容器詰マョネーズ中の溶存酸素濃度の変更は、原料の植物油および清水に対する窒素バブリング時間を適宜調整することにより、また、原料の攪拌および乳化の際のミキサー内圧を適宜調整することにより行った。

各サンプルについての溶存酸素濃度の前記測定方法2による測定および風味の評価を、製造直後、製造後10日間20℃の暗所で保存した後、および製造後3ヵ月間20℃の暗所で保存した後の3回行った。

試験結果は表4に示すとおりである。

表 4

サンプル		A	В	С	D	Е
製造直後	のDO(%O <sub>2</sub> )	0.5	1.08	5.3	7. 1	9.6
風味の	バランス	不良×	良好〇	良好〇	良好〇	良好〇
評価	酸化臭	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇
10日後の	DO(% O <sub>2</sub> )	0.2	0.6	3.9	5. 7	8.5
風味の	バランス	不良×	良好〇	良好〇	良好〇	良好〇
評価	酸化臭	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇
3ヶ月後の	DDO(%O <sub>2</sub> )	0.2	0.4	0.6	0.6	1.0
風味の	バランス	良好〇	良好〇	良好〇	良好〇	普通△
評価	酸化臭	無し〇	無し〇	無し〇	無し〇	有り×

表4より、製造直後の溶存酸素濃度が1.0~7.1%O2であり、 あるいは、製造後10日間20℃の暗所で保存した際の溶存酸素濃度が 0.6~5.7%O2であるサンプルB、C、Dが、製造直後から風味 のバランスが良好で、3ヵ月保存後にも酸化臭が生ずることなく、品質 が優れたものであることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の容器詰水中油型乳化食品、又は本発明の製造法により得られ

る容器詰水中油型乳化食品は、食用油脂、食酢および卵黄を含有し、酸素バリア性を有する容器に充填密封され、製造直後の溶存酸素濃度が 0.8~8.1% O₂に調整されており、例えば、製造後 1 0 日間 2 0 ℃の暗所で保存した際の溶存酸素濃度が 0.5~6.2% O₂になる。この容器詰水中油型乳化食品は、食酢由来のツンとした刺激臭が抑えられ、まろやかでコク味の感じられる、バランスの良い優れた風味を有する。さらに、保存中に水中油型乳化食品が過度に酸化されることがないため、長期間にわたって良好な風味を保持することができる。

### 請求の範囲

- 1.食用油脂、食酢および卵黄を含有する水中油型乳化食品であって、酸素バリア性を有する容器に充填密封され、製造直後の溶存酸素濃度が 0.8~8.1% O2 であることを特徴とする容器詰水中油型乳化食品。
- 2. 製造直後の溶存酸素濃度が、蛍光式酸素計の測定値として1. 0 ~7. 1%O<sub>2</sub> である請求項1記載の容器詰水中油型乳化食品。
- 3. 製造後 1 0 日間 2 0 ℃の暗所で保存した際の溶存酸素濃度が 0. 5 ~ 6. 2 % O₂ ある請求項 1 記載の容器詰水中油型乳化食品。
- 4. 製造後10日間20℃の暗所で保存した際の溶存酸素濃度が、蛍光式酸素計の測定値として0.6~5.7%O2である請求項1記載の容器詰水中油型乳化食品。
- 5.食用油脂、食酢および卵黄を含有する水中油型乳化食品が容器に 充填された容器詰水中油型乳化食品を製するに際し、水中油型乳化食品 又はその原料の脱酸素処理により水中油型乳化食品中の溶存酸素濃度を 0.8~8.1%O2に調整し、酸素バリア性を有する容器に充填密封 することを特徴とする容器詰水中油型乳化食品の製造法。
- 6. 水中油型乳化食品中の溶存酸素濃度を、蛍光式酸素計の測定値として1.0~7.1%O2 に調整する請求項5記載の容器詰水中油型乳化食品の製造法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03213

	IFICATION OF SUBJECT MATTER				
Int.	Int.Cl <sup>7</sup> A23L1/24				
According to	International Patent Classification (IPC) or to both nat	ional classification and IPC			
	SEARCHED				
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed b	y classification symbols)			
Int.	Cl <sup>7</sup> A23L1/22-1/24, A23D7/00				
			·		
Dnantati	ion searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included	in the fields searched		
Documentati	ion seatched other than infilming documentation to the	OAION HILL SUON WOULDING WO WAS AND			
Electronic d	ata base consulted during the international search (name	e of data base and, where practicable, sear	ch terms used)		
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	'''	isha Izumi Food	1∹6		
	Machinery), 27 July, 1999 (27.07.99),				
	(Family: none)				
		_	1 6		
Y	JP 2000-308469 A (Q.P. Corp. 07 November, 2000 (07.11.00),	),	1-6		
	(Family: none)				
			1.0		
A	JP 2000-210048 A (Q.P. Corp. 02 August, 2000 (02.08.00),	),	1-6		
	(Family: none)				
	,				
			•		
			,		
•					
Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Specia	l categories of cited documents:	"T" later document published after the int priority date and not in conflict with t	emational filing date or		
conside	ent defining the general state of the art which is not cred to be of particular relevance	understand the principle or theory und	ierlying the invention		
"E" earlier date	document but published on or after the international filing	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered.	claimed invention cannot be ered to involve an inventive		
"L" docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is	step when the document is taken alon "Y" document of particular relevance; the	e claimed invention cannot be		
special	special reason (as specified) considered to involve an inventive step when the document is				
means	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art				
"P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family than the priority date claimed					
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report					
23 M	lay, 2003 (23.05.03)	10 June, 2003 (10.	06.03)		
	nailing address of the ISA/	Authorized officer			
Japa	Japanese Patent Office				
Facsimile N	lo.	Telephone No.			

### 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/03213

A. 発明の履	A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))				
Int. Cl 7 A23L1/24					
り 領木も次	ニュた八郎				
	テった分野 最小限資料(国際特許分類(IPC))				
Int. C	1' A23L1/22~1/24, A23D7,	/00			
最小限資料以外	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの				
		調本に使用した田籍)			
国际関連で使用	打した電子 アーグ・・・ハーグ・・ハンコイル	祖皇に区/はした/は四/			
<u> </u>					
C. 関連する	ると認められる文献				
引用文献の			関連する		
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
Y	JP 11-196816 A (株式	式会社イズミフードマシナリ)	1 - 6		
	1999. 07. 27(ファミリーなし)				
		( 2			
Y	JP 2000-308469 A	(キューピー株式会社) 2000.1	1-6		
	1.07 (ファミリーなし)				
A	JP 2000-210048 A	(キューピー株式会社) 2000 0	1-6		
A	8.02 (ファミリーなし)	(1 - 1 1/12/12) 2000: 0	1 0		
□ C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。		
* 引用文献	<b>のカテゴリー</b>	の日の後に公表された文献			
「A」特に関連	車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表			
もの 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの の理解のために引用するもの					
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明					
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの					
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに					
文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの					
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献					
国際調本が今より は 国際調本部件の窓共日 まる ひこ ひつ					
国際調査を完了した日 23.05.03 国際調査報告の発送日 10.06.03					
国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4N 8114					
日本国特許庁(ISA/JP) 鈴木 恵理子 年刊					
郵便番号100-8915					
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3448					